

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60274

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 14/00

C 0 3 C 14/00

3/072

3/072

3/074

3/074

H 0 1 J 9/24

H 0 1 J 9/24

A

11/02

11/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-105682

(62) 分割の表示

特願平9-225685の分割

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月6日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 渡辺 広光

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 大下 浩之

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 應治 雅彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体形成用ガラス粉末

(57) 【要約】

【目的】 耐電圧が高く、しかも透明性に優れた誘電体層を形成することが可能なプラズマディスプレイパネルの誘電体形成用ガラス粉末を提供する。

【構成】 プラズマディスプレイパネルの誘電体形成材料に含まれ、その50%粒子径 $D_{50}$ が $2.0\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径 $D_{max}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマディスプレイパネルの誘電体形成材料に含まれる誘電体形成用ガラス粉末であって、その50%粒子径 $D_{50}$ が $2.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする誘電体形成用ガラス粉末。

【請求項2】 最大粒子径 $D_{\text{max}}$ が $15\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1の誘電体形成用ガラス粉末。

【請求項3】 重量百分率で $\text{PbO}$  50~75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2~30%、 $\text{SiO}_2$  2~35%、 $\text{ZnO}$  0~20%の組成を有することを特徴とする請求項1の誘電体形成用ガラス粉末。

【請求項4】 重量百分率で $\text{PbO}$  30~55%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  10~40%、 $\text{SiO}_2$  1~15%、 $\text{ZnO}$  0~30%、 $\text{BaO}+\text{CaO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$  0~30%の組成を有することを特徴とする請求項1の誘電体形成用ガラス粉末。

【請求項5】 重量百分率で $\text{ZnO}$  25~45%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  15~35%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  10~30%、 $\text{SiO}_2$  0.5~8%、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  8~24%の組成を有することを特徴とする請求項1の誘電体形成用ガラス粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマディスプレイパネルの誘電体形成材料に含まれる誘電体形成用ガラス粉末に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイパネルの前面ガラス板には、プラズマ放電用の電極が形成され、その上に放電維持のための誘電体層が形成される。この誘電体層には、高い耐電圧を有すること及び透明性に優れていることが要求される。

【0003】従来、このような誘電体層は、ガラス粉末を含むペースト状の誘電体形成材料をスクリーン印刷し、焼成することによって形成されている。

【0004】ところが上記した方法では、印刷後にスクリーンメッシュの跡が残って平滑な表面が得難い、膜厚が安定しない、泡が多数残存する等の欠点があり、高い耐電圧が得られなかったり、十分な透明性を確保することが難しいといった問題を抱えている。

【0005】また、誘電体材料をグリーンシート化し、これを電極が形成された前面ガラス基板に貼り付けて焼成するという方法が特開平9-102273号において提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したグリーンシートを用いる方法は、シート成形に使用されるスラリーが、スクリーン印刷で使用されるペーストに比べてかなり低粘度であるため、成形時における泡の巻き込みが少なく、表面が平滑で均一な膜厚を有するガラス膜を得る

ことが可能であり、耐電圧の高い誘電体層を形成することができる。

【0007】しかしながら、この方法においても誘電体層中に微小な泡が多数残存し、十分な透明性を得ることができないという問題がある。

【0008】本発明の目的は、耐電圧が高く、しかも透明性に優れた誘電体層を形成することが可能なプラズマディスプレイパネルの誘電体形成用ガラス粉末を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々の実験を行った結果、誘電体形成材料の主たる構成成分として含まれるガラス粉末の粒度分布を制御することにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0010】即ち、本発明の誘電体形成用ガラス粉末は、プラズマディスプレイパネルの誘電体形成材料に含まれる誘電体形成用ガラス粉末であって、その50%粒子径 $D_{50}$ が $2.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

## 【0011】

【作用】本発明の誘電体形成用ガラス粉末は、粒度分布を上記した範囲に制限しているため、ガラス粉末粒子間の隙間が非常に小さくなる結果、誘電体層中に含まれる泡が極端に少なくなる。また残存する泡も極めて小さなものとなる。しかしガラス粉末の50%粒子径 $D_{50}$ が $2.0\mu\text{m}$ より大きい場合、粒子同士の間隔が大きくなり過ぎて多数の泡が残存し、その泡径も大きくなり易いために、十分な透明性を確保することができなくなる。なおガラス粉末の粒度は小さいほど好ましいが、50%粒子径 $D_{50}$ が $0.5\mu\text{m}$ より小さくするとガラス粉末の量産が困難になり易い。

【0012】またガラス粉末の最大粒子径 $D_{\text{max}}$ は $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。最大粒子径 $D_{\text{max}}$ が $15\mu\text{m}$ を超えると粒子同士の間隔が大きくなり易く、残存する泡が多くなり、また泡径も大きくなり易い。なおガラス粉末の最大粒子径 $D_{\text{max}}$ は小さいほど好ましいが、 $5\mu\text{m}$ より小さくするとガラス粉末の量産が困難になり易い。

【0013】ガラス粉末としては、重量百分率で $\text{PbO}$  50~75%（好ましくは55~70%）、 $\text{B}_2\text{O}_3$  2~30%（好ましくは5~25%）、 $\text{SiO}_2$  2~35%（好ましくは3~31%）、 $\text{ZnO}$  0~20%（好ましくは0~10%）の組成を有するガラスや、重量百分率で $\text{PbO}$  30~55%（好ましくは40~50%）、 $\text{B}_2\text{O}_3$  10~40%（好ましくは15~35%）、 $\text{SiO}_2$  1~15%（好ましくは2~10%）、 $\text{ZnO}$  0~30%（好ましくは10~30%）、 $\text{BaO}+\text{CaO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$  0~30%（好ましくは3~20%）の組成を有するガラスや、重量百分率で $\text{ZnO}$  25~45%（好ましくは30~40

%)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  15~35% (好ましくは20~30%)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  10~30% (好ましくは17~25%)、 $\text{SiO}_2$  0.5~8% (好ましくは3~7%)、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$  8~24% (好ましくは10~20%)の組成を有するガラスが、500~600℃の焼成で良好な流動性を示し、また絶縁特性に優れるとともに安定であるために好適である。

【0014】本発明のガラス粉末を含む誘電体形成材料は、グリーンシートの形態で提供することができる。具体的には重量百分率でガラス粉末60~80%、セラミック粉末0~10%、熱可塑性樹脂5~30%、可塑剤0~10%で構成されるグリーンシートとして使用することが好ましい。以下に各構成成分について詳細に説明する。

【0015】ガラス粉末は、高い耐電圧を有する誘電体層を形成するための基本材料であり、その混合割合は、60~80重量%、好ましくは65~77重量%である。ガラス粉末が60重量%より少なくなると樹脂や可塑剤が相対的に多くなるため、焼成時に発泡が生じ易くなる。このため高い耐電圧を有し、透明性に優れた誘電体層が得難くなる。一方、80重量%より多くなると、樹脂や可塑剤が相対的に少なくなるため、グリーンシートとしての強度が弱くなり、作業性が悪くなる。

【0016】セラミック粉末は、誘電体形成材料の流動性、焼結性或いは熱膨張係数を調整するために添加する成分であり、必要に応じて10重量%まで、好ましくは5重量%まで添加可能である。セラミック粉末としては、アルミナ粉末、ジルコニア粉末、シリカ粉末等が使用可能であり、これらを単独或いは混合して使用する。しかしながらセラミック粉末が10重量%より多くなると焼結が不十分となり、高い耐電圧を有する誘電体層が得難くなる。また透明性が低下する。なおセラミック粉末は、50%粒子径 $D_{50}$ が2.0μm以下、最大粒子径 $D_{max}$ が15μm以下の粒度分布を有するものを使用することが望ましい。

【0017】熱可塑性樹脂は、グリーンシートに必要な強度と柔軟性、及び自己接着性を付与するための材料であり、その混合割合は5~30重量%、好ましくは10~25重量%である。熱可塑性樹脂としては、ポリブチルメタアクリレート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリエチルメタアクリレート樹脂、エチルセルロース等が使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。熱可塑性樹脂が5重量%より少なくなると上記の効果が得られなくなり、30重量%より多くなるとシートの焼成時に発泡が生じ易くなる。

【0018】可塑剤は、グリーンシートに柔軟性を高めるとともに自己接着性を付与するために添加する成分であり、その混合割合は0~10重量%、好ましくは0.1~7重量%である。可塑剤としてはブチルベンジルフ

タレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレートが使用可能であり、これらを単独あるいは混合して使用する。しかしながら可塑剤が10重量%より多くなるとシートの強度が低下するとともに、表面がベタつき過ぎて作業性が低下する。

【0019】また上記グリーンシートは、ガラスの軟化点より10℃高い温度で焼成してガラス膜としたときに、積分球を用いて測定された波長620nmにおける透過率が膜厚30μmで85%以上、表面粗さRaが0.2μm以下となるようにすることが好ましい。即ち、上記条件で形成したガラス膜の透過率が85%より低いと十分な透明性を有する誘電体層を得ることが難しく、また表面粗さRaが0.2μmより大きいと高い耐電圧を有する誘電体層を形成することが難しくなるためである。

【0020】次に、グリーンシートの作製方法を説明する。

【0021】まずガラス粉末、熱可塑性樹脂及び可塑剤を混合する。また必要に応じてセラミック粉末を添加する。次いでトルエン等の主溶媒や、イソプロピルアルコール等の補助溶剤を添加してスラリーとし、このスラリーをドクターブレード法によって、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のフィルム上にシート成形する。このとき乾燥後のシート厚が約50~100μmとなるように成形することが好ましい。その後、乾燥させることによって溶媒や溶剤を除去し、グリーンシートの形態を有するプラズマディスプレイパネル用誘電体材料を得ることができる。

【0022】次にその使用方法を説明する。

【0023】まず、プラズマディスプレイパネルに用いられる前面ガラス板を用意する。前面ガラス板には、予め電極が形成されており、その上にグリーンシートを熱圧着によって接着する。熱圧着は、50~200℃で1~5kgf/cm<sup>2</sup>の条件で行うことが好ましい。その後、500~600℃で5~15分間焼成することにより、誘電体層を形成することができる。

【0024】なお、ガラス膜表面の光の散乱を防止し、より高い透明性を得るために、誘電体層を二層構造にしてもよい。二層目の誘電体層の形成は、従来より使用されているペーストやグリーンシートを用いて形成すればよい。また本発明の材料を二層目用のグリーンシートとして使用することもできる。この用途の場合は、ガラス粉末として一層目のガラス粉末よりも軟化点が低く、500~600℃の焼成で十分な脱泡が可能な低融点ガラスを選択すればよい。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0026】表1は本実施例で使用するガラス粉末(試

料A～C)を示している。

【0027】

【表1】

(重量%)			
試料	A	B	C
PbO	65.0	45.0	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	20.0	20.0
SiO <sub>2</sub>	25.0	5.0	5.0
ZnO	—	20.0	35.0
BaO	—	10.0	—
CaO	—	—	15.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	25.0
軟化点 (℃)	580	520	570

\*【0028】各ガラス粉末は以下のようにして作製し

た。まず表に示す酸化物組成となるようにガラス原料を調合し、均一に混合した後、白金ルツボに入れ、1250℃で2時間溶融し、成形した。これらを粉碎、分級し、種々の粒度分布を有するガラス粉末を得た。なお50%粒子径D<sub>50</sub>及び最大粒子径D<sub>max</sub>は、日機装株式会社製のレーザー回折式粒度分布計「マイクロトラックSPA」を用いて測定した。

10 【0029】表2及び3は、本発明の実施例(試料No. 1～8)及び従来例(試料No. 9)を示している。

【0030】

【表2】

\*

試料No.	1	2	3	4	5
ガラス粉末 含有量(重量%)	A 75	A 75	A 75	A 75	B 89
50%粒子径D <sub>50</sub> (μm) 最大粒子径D <sub>max</sub> (μm)	1.0 10	1.0 10	1.5 10	1.5 10	1.0 10
セラミック粉末 含有量(重量%)	— —	アルミナ 8	— —	シリカ 3	— —
熱可塑性樹脂 含有量(重量%)	ポリブチル メタクリレート 21	ポリメチル メタクリレート 19	ポリエチル メタクリレート 21	ポリエチル メタクリレート 19	ポリビニル ブチロール 25
可塑剤 含有量(重量%)	ジノキシル フタレート 4	ジイソノキシル フタレート 3	ブチルベン ジノキシル フタレート 4	ジノキシル フタレート 3	ジノキシル フタレート 6
焼成温度 (℃)	570	570	570	570	530
平均膜厚 (μm)	30	29	32	32	31
泡数 (個) 10μm以下 10μm超	1 0	2 0	1 0	1 0	2 0
透過率 (%)	90	87	88	87	91
表面粗さRa (μm)	0.03	0.07	0.05	0.06	0.05

【0031】

【表3】

試料No.	6	7	8	9
ガラス粉末 含有量 (重量%)	B 76	C 74	C 77	A 75
50%粒子径 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ ) 最大粒子径 $D_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	1.5 15	0.8 10	1.5 15	2.5 20
セラミック粉末 含有量 (重量%)	— —	— —	— —	— —
熱可塑性樹脂 含有量 (重量%)	ポリブチル メタクリレート 20	ポリブチル メタクリレート 23	ポリブチル メタクリレート 17	ポリブチル メタクリレート 21
可塑剤 含有量 (重量%)	ジイソブチル フタレート 4	ジブチル フタレート 3	ジブチル フタレート 6	ジブチル フタレート 4
焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	530	580	580	570
平均膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	32	29	30	30
泡数 (個) 10 $\mu\text{m}$ 以下 10 $\mu\text{m}$ 超	3 0	0 0	1 0	18 0
透過率 (%)	88	92	87	80
表面粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	0.06	0.04	0.08	0.11

【0032】No. 1～9の各試料は以下のようにして作製した。

【0033】まず上記ガラス粉末に、各種の熱可塑性樹脂及び可塑剤を表に示す割合で混合し、主溶媒としてトルエンを30重量%、補助溶剤としてイソプロピルアルコールを2重量%混合し、スラリーとした。なお試料No. 2及び4は、スラリー化する前に、50%粒子径 $D_{50}$ が0.1  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $D_{max}$ が1.0  $\mu\text{m}$ のセラミック粉末を表に示す割合で添加した。次いでこのスラリーを、焼成後の膜厚が30  $\mu\text{m}$ となるように、ドクターブレード法によってPETフィルム上にシート成形し、乾燥させることによってトルエンとイソプロピルアルコールを除去し、85  $\mu\text{m}$ の厚みを有するシート状の試料を得た。

【0034】こうして得られた各試料について、焼成後のガラス膜の平均膜厚、泡の状態、透過率、表面粗さについて評価した。結果を表に示す。

【0035】表から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～8の試料は、ガラス膜の平均膜厚が29～32  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 以下の微小な泡が250  $\mu\text{m}$ 四方当たり3個以下であり、10  $\mu\text{m}$ を超える泡は存在しなかった。また波長620 nmにおける透過率が87%以

上、表面粗さ $R_a$ が0.08  $\mu\text{m}$ 以下であった。これに対して従来例である試料No. 9は、膜厚や表面粗さは実施例と同等の値を示し、また10  $\mu\text{m}$ を超える泡はなかったものの、10  $\mu\text{m}$ 以下の微小な泡が18個もあり、透過率も80%と低かった。

【0036】これらの事実は、本発明のガラス粉末を含む誘電体形成材料を用いれば、耐電圧が高く、しかも透明性に優れた誘電体層を形成できることを示している。

【0037】なおガラス膜の平均膜厚は、ガラス板の表面に各試料を120 $^{\circ}\text{C}$ 、2.5 kgf/cm<sup>2</sup>の条件で熱圧着し、各ガラスの軟化点より10 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度で10分間焼成してガラス膜を形成した後、デジタルマイクロメーターにて測定した。泡の状態は、実体顕微鏡を用い、焼成後の試料の250  $\mu\text{m}$ 四方の中に存在する泡の数をカウントして評価した。透過率は、積分球付分光光度計により、波長620 nmの透過率T%として算出した。表面粗さは、触針式表面粗さ計を用いて測定した。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明のガラス粉末を含む誘電体形成材料は、平滑で均一な膜厚を有し、また残存する泡が殆どないガラス膜となるため、耐電圧が高く、透明性の高い誘電体層を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 J 17/49		H 0 1 J 17/49	Z

(72)発明者 波多野 和夫  
滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電  
気硝子株式会社内